

Rückstände dieselben Producte zu geben, doch war die Menge zu klein um sichere Versuche damit anstellen zu können.

Das Paraffin von Reichenbach, die paraffinartigen Substanzen aus Bonn so wie aus Galizien geben also mit Salpetersäure dieselben Zerlegungsproducte und zwar solche, welche den Schluss erlauben, dass ursprünglich alle diese Paraffine durch einen Reductionsprocess aus fetten Körpern entstanden sind. v. Reichenbach theilte Prof. Redtenbacher die Beobachtung mit, dass er durch Destillation rindenreicheren Holzes eine grössere Ausbeute an Paraffin erhalten zu haben glaube, wie von blossem Holz. Der Destillations-Process in einer Richtung hin, so wie der Process der Bildung der Steinkohlen und ähnlicher Körper, ist ja doch stets ein und derselbe Reductions-Process.

Über die Darstellung und Zusammensetzung einiger Salze.

Von **Karl Ritter v. Hauer**.

Die nachstehenden Untersuchungen wurden im Laboratorium der k. k. geologischen Reichsanstalt bei verschiedenen Veranlassungen ausgeführt, und wiewohl dieselben mithin in keinem unmittelbaren Zusammenhange stehen, erschien es doch zweckmässig, diese einzelnen Beobachtungen als einen Beitrag zur Charakteristik einiger unorganischer Verbindungen zu sammeln und vereinigt mitzutheilen.

Unterschwelligsaurer Kupferoxydul.

Nach Herschel¹⁾ erhält man durch Fällen von unterschwelligsaurer Kalk mit schwefelsaurem Kupferoxyd, oder durch Digeriren von unterschwelligsaurer Kalk mit kohlen-saurem Kupferoxyd eine farblose, süss schmeckende Auflösung, die mit Ammoniak gesättigt, sich an der Luft bläut, Heinrich Rose²⁾ führt unter den Reactionen welche beim Versetzen der Lösungen von Metallsalzen mit unterschwelligsaurer Alkalien stattfinden, bezüglich der Kupfersalze an, dass die letzteren mit wässrigem Einfachlorkupfer in der Kälte einen weissen Niederschlag von Halbelorkupfer geben; mit sauerstoffsaurer

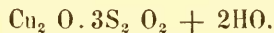
1) L. Gmelin's Handbuch der Chemie, 3. Auflage, 3. Bd., S. 397.

2) Poggendorff's Annalen, 21. Bd., S. 439.

Kupferoxydsalzen aber in der Kälte anfangs nichts, sondern erst nach langer Zeit eine Trübung; mit sämmtlichen Kupferoxydsalzen beim Kochen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelkupfer. Endlich erwähnt Pfa ff ¹⁾, dass Kupferoxydsalze mit unterschwefligsauren Alkalien einen gelbgrünen Niederschlag geben, der nach einiger Zeit rothbraun wird.

Alle diese scheinbar nicht ganz in Einklang zu bringenden Reactionen finden Statt je nach der relativen Menge der zusammengebrachten Salze und der Temperatur, welcher das Gemische ausgesetzt wird. Bei den zahlreichen Säuren, welche der Schwefel mit Sauerstoff bildet, ist es natürlich, dass eine Menge verschiedener Zersetzungsproducte entstehen, welche Processe genau zu eruiren wohl nur dann möglich wird, wenn es gelingt, irgend eine oder die andere der entstehenden Verbindungen isolirt darzustellen.

Eine Untersuchung des Verhaltens von unterschwefligsaurem Natron zum schwefelsauren Kupferoxyde führte zu dem Resultate, dass beim Vermischen der wässerigen Lösungen der beiden Salze, unter im Folgenden näher zu bezeichnenden Verhältnissen, unterschwefligsaures Kupferoxydul ziemlich rein dargestellt werden könne. Doch ist stets eine veränderliche Menge des leicht gleichzeitig entstehenden Natrondoppelsalzes beigemischt, welches Lenz beschrieben hat. Dasselbe erscheint krystallisirt und zeichnet sich durch eine intensiv gelbe Farbe aus, ist luftbeständig und ergab nach dem Trocknen über Schwefelsäure eine Zusammensetzung nach der Formel:



Da die Darstellung dieses Salzes einige Vorsichtsmassregeln erheischt, bei deren Ausserachtlassung dasselbe ausser dem genannten Doppelsalze Schwefelkupfer beimengt enthält, so soll dieselbe umständlicher beschrieben werden.

Man bereitet eine in der Kälte gesättigte wässerige Lösung von unterschwefligsaurem Natron, und versetzt diese nach und nach mit einer concentrirten wässerigen Lösung von Kupfervitriol. Die Lösung bleibt anfangs, so lange das unterschwefligsaure Natron stark im Überschusse ist, wenn sie nach jedem neuen Zusatze von schwefelsaurem Kupferoxyde zur gleichmässigen Vermischung umgeschüttelt wird

¹⁾ Schweigger's Journal, 44. Bd., S. 490.

vollkommen farblos, und zeigt die von Herschel angeführten Eigenschaften. Bei mehr Zusatz wird die Flüssigkeit blassgelb, dann intensiv gelb, gelbgrün, endlich intensiv grün. So lange die Lösung farblos, was, wie angeführt, dann der Fall ist, wenn noch viel überschüssiges unterschwefligsaures Natron vorhanden ist, kann eine Abscheidung von unterschwefligsaurem Kupferoxydul nicht vor sich gehen, da dieses Salz in so reichlicher Menge in demselben löslich ist, namentlich in einer erwärmten Lösung, dass es damit eine dicke ölige Flüssigkeit bildet. Wird eine Lösung bei gelinder Wärme eingedampft, so dauert dies aus dem angeführten Grunde so lange, dass durch den Zutritt der atmosphärischen Luft eine Oxydation stattfindet; bei höherer Temperatur aber entsteht, wie H. Rose angibt, Schwefelkupfer.

Ist das Gemische der beiden Salze grün, so rührt die Farbe daher, dass schwefelsaures Kupferoxyd bereits im Überschusse vorhanden ist, welches mit dem gebildeten gelben Salze diese Farbensnuance zeigt.

In dem Momente mithin, als die Mischung der beiden Lösungen eine intensiv gelbe oder höchstens grünlichgelbe Farbe zeigt, ist kein schwefelsaures Kupferoxyd mehr zuzusetzen.

Ein Versuch, welcher Mengen von schwefelsaurem Kupferoxyd und unterschwefligsaurem Natron es hierzu bedarf, erwies, dass mindestens 4 Atome des letzteren auf 2 Atome des ersteren nöthig sind. Bei überschüssigem schwefelsaurem Kupferoxyd entsteht ausnahmsweise das angeführte Natron doppelsalz. Das erhaltene Gemische zeigt übrigens schon eine grünliche Farbe, und es ist für die Darstellung des Salzes besser, noch etwas weniger Kupfervitriol in der angedeuteten Weise zuzusetzen.

Wird nunmehr die gelbe Lösung an einem nicht dem directen Sonnenlichte ausgesetzten Orte hingestellt, widrigenfalls eine Bildung von Schwefelkupfer stattfindet, und 12 Stunden stehen gelassen, so setzt sich ein reichlicher Niederschlag von der angegebenen Farbe ab, der aus mikroskopisch feinen, kurzen, goldglänzenden Nadeln besteht, die theils warzenförmig gruppiert sind, theils Rinden an den Wandungen des Gefässes und auf der Oberfläche der Flüssigkeit bilden. Viel schneller wird dieser Niederschlag erhalten, wenn man das Gemische der beiden Lösungen gelinde erwärmt, doch darf diese Erwärmung 50° C. nicht übersteigen, bei welcher bereits

gleichzeitig ein brauner Niederschlag von etwas Schwefelkupfer entsteht, und dessen Bildung namentlich auf dem Boden des Gefässes, wo die stärkere Erwärmung beginnt, stattfindet. Um daher eine gleichmässige oder gelinde Erwärmung der Flüssigkeit zu bewerkstelligen, ist es am zweckmässigsten, das die Flüssigkeit enthaltende Gefäss in ein Wasserbad zu stellen, welches zuvor auf eine Temperatur von circa 50° C. gebracht worden ist, und darin bis zur Abkühlung stehen zu lassen. Wird die Flüssigkeit längere Zeit über 50° erwärmt, so färbt sich, wie erwähnt, der ganze Niederschlag nach und nach dunkelbraun, endlich schwarz, und erscheint als Schwefelkupfer abgetrennt.

Der entstandene krystallinische Niederschlag wird nach dem Erkalten der Flüssigkeit auf ein Filter gebracht, anfangs einige Male mit wenig kaltem Wasser, zuletzt mit Alkohol gewaschen. Da durch den Alkohol dem Salze der grösste Theil des überschüssigen Wassers genommen ist, so trocknet es bald so weit auf dem Filter an gewöhnlicher Luft, um dann etwas zwischen Fliesspapier gepresst und endlich vollends über Vitriolöl getrocknet werden zu können. Wird das Salz blos mit Wasser gewaschen, so zersetzt es sich dann ebenfalls beim Trocknen, ferner wird auch das getrocknete Salz bei 100° vollkommen, am directen Sonnenlichte theilweise zersetzt. Endlich darf es auch nicht über Schwefelsäure zu lange gelassen werden, wobei ebenfalls eine allmähliche Bräunung beginnt. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es luftbeständig und verändert sich nicht weiter.

Analyse: Zum Behufe dieser wurde das über Schwefelsäure 24 Stunden lang getrocknete Salz mit rauchender Salpetersäure behandelt, der ausgeschiedene Schwefel für sich gewogen, die Menge der gebildeten Schwefelsäure aber durch Chlorbaryum gefällt. Die Bestimmung der Menge des Kupfers geschah durch Fällen desselben mit Kalihydrat.

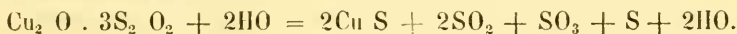
0·808 Gramm Substanz gaben 0·282 Gramm Kupferoxyd = 31·41 Procente Kupferoxydul.

0·803 Gramm gaben 0·024 Gramm Schwefel und 2·267 Gramm schwefelsauren Baryt = 41·75 Procent Schwefel.

1·4056 Gramm gaben 0·070 Gramm Schwefel und 3·690 Gramm schwefelsauren Baryt = 41·00 Procent Schwefel, ferner 0·489 Gramm Kupferoxyd = 31·31 Procent Kupferoxydul.

	Berechnung.			Gefunden.	
1 Atom	Cu ₂ O	72	30·77	31·41	31·31
6 „	S	96	41·02	41·75	41·00
6 „	O	48	20·51		
2 „	HO	18	7·69		
<hr/>					
	Cu ₂ O . 3 S ₂ O ₂ + 2 HO	234	99·99		

Beim Erhitzen des Salzes in einer Eprouvette entweicht Wasser, schweflige Säure, Schwefelsäure, es sublimirt Schwefel, und als Rückstand bleibt Schwefelkupfer von grünschwarzer Farbe; wohl nach der Gleichung:



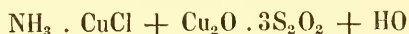
Das Salz löst sich in Salpetersäure unter heftiger Entwicklung rother Dämpfe von salpetriger Säure und Ausscheidung von Schwefel; in Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel; in Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak leicht zu einer anfangs farblosen Flüssigkeit, welche aber an der Luft bald blau wird. Die Lösung in Ätzammoniak setzt in kurzer Zeit ein krystallinisches Salz ab, welches dem durch Alkohol gefällten schwefelsauren Kupferoxyd-Ammoniak gleicht, doch entwickelt dieses Salz mit Salpetersäure ebenfalls salpetrige Säure und scheidet Schwefel ab, und dürfte sonach ein Gemenge von schwefelsauren und unterschwefligsauren Verbindungen sein. Auch unter dem Mikroskope erscheint es bezüglich der Form der Krystalle als ein inniges Gemenge mehrerer Salze. In unterschwefligsaurem Natron löst es sich in bedeutender Menge, die Lösung unter Vitriolöl abdunsten gelassen, lässt einen zähen, fettig anzufühlenden, schmutzig-weissen Brei zurück.

In wässerigem Salmiak löst sich das Salz in reichlicher Menge auf, und setzt aus der Lösung die folgende Verbindung ab.

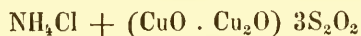
Unterschwefligsaures Kupferoxydul mit Chlorkupfer-Ammoniak.

Die Lösung des unterschwefligsauren Kupferoxyduls in erwärmter Salmiaklösung setzt nach dem Erkalten spießige farblose Nadeln ab, welche an der Luft bald einen bläulichen Stich zeigen. Selbst in zugeschmolzenen Glasröhren werden sie nach und nach bläulich gefärbt. Für die Darstellung dieses Salzes ist es nicht nöthig, dass das zu lösende unterschwefligsaure Kupferoxydul vollkommen rein

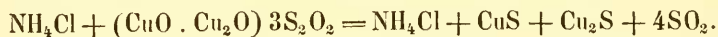
sei; ist nämlich demselben Schwefelkupfer beigemischt, so bleibt dieses ungelöst zurück und kann durch Filtration getrennt werden. Wenn sich das Salz abgesetzt hat, ist es sogleich aus der Mutterlauge zu entfernen, da es durch eine mehrstündige Berührung mit dieser, verunreinigt erscheint. Die Zusammensetzung desselben ergab sich für das über Schwefelsäure getrocknete Salz nach der Formel:



als eine Verbindung von einfach Chlorkupfer-Ammoniak mit unterschwefligsaurem Kupferoxydul und 1 Atom Wasser. Vielleicht liesse sich das Salz auch als eine Verbindung von Salmiak mit unterschwefligsaurem Kupferoxydoxydul ohne Wasser betrachten nach der Formel:



und es sprechen hierfür die beim Erhitzen des Salzes entweichenden Producte: Salmiak und viel schweflige Säure, während Schwefelkupfer zurückbleibt, ein Entweichen von Wasser und Schwefel bei dem vollkommen getrockneten Salze aber nicht zu bemerken ist.



Analyse: Das Salz löst sich in Salpetersäure ebenfalls unter Entwicklung salpetriger Säure und Abscheidung von Schwefel.

0·452 Grm. Substanz mit rauchender Salpetersäure gelöst gaben 0·017 Grm. Schwefel und 0·900 Grm. schwefelsauren Baryt = 30·96 Procent Schwefel, ferner 0·171 Grm. Kupferoxyd = 30·20 Procent Kupfer.

0·548 Grm. Substanz gaben 0·259 Grm. Chlorsilber = 11·68 Procent Chlor.

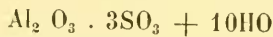
	Berechnung.		Gefunden.	
1 Atom	NH ₃	17	5·49	
1 "	Cl	35·4	11·44	11·68
3 "	Cu	96	31·03	30·20
6 "	S	96	31·03	30·96
7 "	O	56	18·09	
1 "	HO	9	2·91	
		<hr/>	<hr/>	
		309·4	99·99	

Bei 100° erhitzt wird das Salz schwarz mit Beibehalt der Krystallform.

Schwefelsaure Thonerde.

Versetzt man eine Lösung von Thonerdehydrat in verdünnter Schwefelsäure mit Alkohol, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag in der Form der gewöhnlichen 18fach gewässerten Thonerde, nämlich in äusserst zarten, perglänzenden Blättchen. Wird dieser Niederschlag mit Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet, so enthält das so dargestellte Salz um 8 Atome Wasser weniger als die durch Abdampfen erhaltene schwefelsaure Thonerde, ohne die geringste Veränderung bezüglich des äusseren Ansehens zu zeigen. In unverschlossenen Gefässen nimmt das Salz diese 8 Atome Wasser wieder aus der atmosphärischen Luft auf, ohne auch hierbei eine äusserliche Veränderung zu zeigen, und zwar werden 6 Atome Wasser rasch, binnen 24 Stunden, die letzten 2 Atome aber erst im Verlaufe längerer Zeit aufgenommen. Durch heftiges Glühen verliert es nebst Wasser die ganze Menge der Schwefelsäure.

Der Glühverlust betrug 81·13 und 81·19, im Mittel 81·16 Procente, die Menge der Schwefelsäure 46·63 Procente. Dies ergibt den Ausdruck



für das bei 100° C. getrocknete Salz.

	Berechnung.			Gefunden.
3 Atome	SO ₃	120	45·91	46·63
1 „	Al ₂ O ₃	51·4	19·66	18·84
10 „	HO	90	34·43	34·53
<hr/> Al ₂ O ₃ · 3SO ₃ + 10 HO		261·4	100·00	100·00

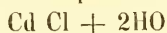
Beim raschen Erhitzen verliert es, wie bekannt, unter Aufschwellen sein Wasser, bei allmählicher Steigerung der Hitze jedoch bleibt die Krystallgestalt unverändert, wenn auch diese dann so gesteigert wird, dass ein Austreiben der gesammten Schwefelsäure stattfindet.

Gewässertes Chloreadmium.

Gewässertes Chloreadmium oder salzsaures Cadmiumoxyd beschreiben Stromayer und John als aus durchsichtigen rechtwinkligen Säulen bestehend, leicht in der Wärme verwitternd, und leicht in Wasser löslich.

Ein mit diesen Eigenschaften übereinstimmendes Salz wurde durch Auflösen von kohlen-saurem Cadmiumoxyd in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Eindampfen der Lösung erhalten. Nach dem

Erkalten der Lösung krystallisirt das Salz binnen kurzer Zeit. Die Zusammensetzung desselben entspricht der Formel:



für das über Schwefelsäure getrocknete Salz.

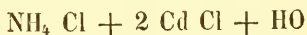
Analyse: 0·841 Grm. Substanz gaben nach dem Lösen in Wasser und Versetzen der angesäuerten Lösung mit kohlensaurem Kali nach dem Glühen des erhaltenen Niederschlages 0·494 Grm. Cadmiumoxyd = 51·36 Procent Cd.

	Berechnung.			Gefunden.
1 Atom	Cd	56	51·19	51·36
1 „	Cl	35·4	32·36	32·46
2 „	HO	18	16·45	16·18
<hr/>				
	CdCl + 2HO	109·4	100·00	100·00

Chlorcadmium und Salmiak.

Chloreadmium bildet mit Salmiak, wie Croft angibt, zwei Salze, wovon das eine 1 Atom Wasser enthält, das andere wasserfrei ist. Es liefert nämlich nach ihm die concentrirte Lösung von Chlorcadmium und Salmiak zu gleichen Atomen zuerst silberglänzende Nadeln, welche 1 Atom Wasser enthalten, diese verschwinden nach seiner Angabe und werden durch grosse Rhomboeder ersetzt, welche wasserfrei sind. Ich fand jedoch ausser der Verschiedenheit bezüglich des Wassergehaltes auch im Übrigen die Zusammensetzung der beiden Salze wesentlich differirend, indem das eine auf 1 Atom Salmiak 2 Atome Chloreadmium, das andere aber 2 Atome Salmiak und 1 Atom Chlorcadmium enthält.

Zur Darstellung diente das zuerst angeführte Salz, dessen wässrige Lösung mit nahezu einem gleichen Volum einer concentrirten wässrigen Lösung von Salmiak vermennt wurde. Das eingedampfte Gemische lieferte nach einigen Tagen feine glänzende, wasserhelle, dicht gruppirte Nadeln, deren Zusammensetzung sich für das über Schwefelsäure getrocknete Salz nach der Formel



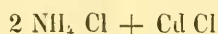
ergab.

Analyse: 1) 0·604 Grm. in Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt gaben 1·095 Grm. Chlorsilber = 44·70 Procent Chlor; dann durch Fällung mittelst kohlensaurem Kali 0·320 Grm. Cadmiumoxyd = 46·35 Procent Cd.

2) 0·634 Grm. gaben 1·149 Grm. Chlorsilber = 44·63 Procent Chlor und 0·333 Grm. Cadmiumoxyd = 45·94 Cd.

	Berechnung.			Gefunden.	
				1.	2.
1 Atom	NH ₃	18	7·34		
2 „	Cd	112	45·68	46·35	45·94
3 „	Cl	106·2	43·31	44·70	44·63
1 „	HO	9	3·67		
NH ₃ Cl + 2 Cd Cl + HO			245·2	100·00	

Obwohl die Krystalle, nachdem eine beträchtliche Quantität derselben angeschossen war, noch mehrere Tage unter der Mutterlauge gelassen wurden, blieben dieselben unverändert. Nachdem das Salz aus der Mutterlauge entfernt worden war, lieferte dieselbe beim weiteren freiwilligen Verdunsten grosse durchsichtige glänzende Rhomboeder. Wurden dieselben in Wasser gelöst, so krystallisirten sie unverändert wieder aus der Lösung. Ihre Zusammensetzung ergab sich nach der Formel:



für das über Schwefelsäure getrocknete Salz.

Analyse: 1·149 Grm. Substanz lieferten 2·461 Grm. Chlorsilber = 52·87 Procent Chlor und 0·379 Grm. Cadmiumoxyd = 28·85 Procent Cadmium.

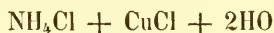
	Berechnung.			Gefunden.	
2 Atome	NH ₃	36	18·16		
1 „	Cd	56	28·25	28·85	
3 „	Cl	106·2	53·58	52·87	
			198·2	99·99	

Chlorkupfer mit Salmiak

Nach der Angabe von Cap und Henry ¹⁾ löst sich einfach Chlorkupfer-Salmiak in Wasser unter theilweiser Zersetzung, indem ein grünes Pulver ausgeschieden wird, während die Lösung sauer und grünlich ist. Dieses findet nicht Statt, wenn man dem behufs der Lösung dienenden Wasser Salmiak zusetzt. In diesem Falle krystallisirt das Salz unverändert heraus, erscheint aber dann vorzugsweise

¹⁾ Gmelin's Handbuch der Chemie, 5. Aufl., III. Bd., S. 427.

von blauer Farbe. Die Zusammensetzung ergab sich nämlich für das bei 100° C. getrocknete Salz der Formel



entsprechend, in Übereinstimmung mit der von Graham ¹⁾ und Mitscherlich ²⁾ angegebenen Zusammensetzung des einfach Chlor-kupfer-Salmiaks. Die von Cap und Henry ausgeführte Analyse, welche der Formel $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{CuCl} + \text{HO}$ entspricht, scheint sich auf das bei einer höheren Temperatur getrocknete Salz zu beziehen, bei welcher aber, wie Graham nachwies, auch eine Verflüchtigung von Salmiak stattfindet, daher sie nicht als Basis für die Zusammensetzung genommen werden kann.

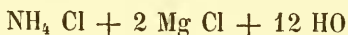
Analyse: 0·801 Grm. Substanz gaben 1·638 Grm. Chlorsilber = 50·43 Procent Chlor, und durch Fällung mit Kalihydrat 0·239 Grm. Kupferoxyd = 23·84 Procent Kupfer.

	Berechnung.			Gefunden.
1 Atom	NH ₄	18	12·97	
1 „	Cu	32	23·05	23·84
2 „	Cl	70·8	51·01	50·43
2 „	HO	18	12·96	
<hr/>				
NH ₄ Cl + CuCl + 2HO		138·8	99·99	

Chlormagnesium mit Salmiak.

Chlormagnesium-Ammonium oder salzsaures Bittererde-Ammoniak erhält man, nach Fourcroy ³⁾, wenn man die Lösungen von salzsaurer Bittererde und Salmiak mischt.

Zur Darstellung des Salzes wurden sowohl unbestimmte Mengen von salzsaurer Magnesia und Salmiak gelöst und vermischt, als auch eine Lösung von 1 Atom Salmiak mit einer Lösung von 2 Atomen salzsaurer Magnesia, erhalten durch Auflösen von kohlensaurer Magnesia in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, vermengt, und zum Krystallisiren eingedampft. In beiden Fällen wurde ein Salz erhalten, dessen Zusammensetzung sich nach der Formel:



für die bei 100° C. getrocknete Substanz ergab. Das Salz löst sich unverändert und lässt sich daher durch Umkrystallisiren reinigen;

¹⁾ Annalen der Pharmacie, 29. Bd., S. 32.

²⁾ Journal für praktische Chemie, 19. Bd., S. 449.

³⁾ Gmelin's Handbuch der Chemie, 5. Aufl., II. Bd., S. 226.

die Krystallisation erfolgt erst bei starker Concentration der Lösung, da es leicht in Wasser löslich ist. An feuchter Luft ist es zerfliesslich. Es bildet theils sehr kleine Krystalle, wie sie Fourcroy beschreibt, theils grössere, die Form des Hexaeders zeigend, theils säulenförmige Krystalle, welche sich als sehr in die Länge gezogene Hexaeder betrachten lassen. Beim Glühen derselben entweicht Wasser, Salmiak und es bleibt Chlormagnesium; dieses wird bei fortgesetztem Erhitzen theilweise zerlegt und es erübrigt endlich ein Gemenge von Chlormagnesium mit Bittererde.

Analyse: 1) 1·057 Grm. Substanz gaben 1·750 Grm. Chlorsilber = 40·87 Procent Chlor, und 0·487 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 9·87 Procent Magnesium.

2) 1·203 Grm. mit concentrirter Schwefelsäure versetzt und zur Trockne eingedampft gaben 0·556 Grm. schwefelsaure Magnesia = 9·22 Procent Magnesium.

	Berechnung.		Gefunden.	
			1.	2.
1 Atom	NH ₄	18	7·02	
2 „	Mg	24	9·36	9·87
3 „	Cl	106·2	41·45	40·87
12 „	HO	108	42·15	
NH ₄ Cl + 2 Mg Cl + 12 HO		256·2	99·98	

Chlormangan und Salmiak.

Nach der Angabe von Hautz ¹⁾ erhält man krystallisirtes salzsaures Manganoxydul-Ammoniak, wenn man eine Lösung von 2 Atomen einfach Chlormangan mit der Lösung von einem Atom Salmiak mengt und krystallisiren lässt. Er beschreibt es als von blassrother Farbe und von der Form des entsprechenden Bittererdesalzes. Eine Analyse ist nicht angegeben, doch deuten die angeführten Mischungsverhältnisse darauf hin, dass supponirt wird, das Salz sei nach der Form:



zusammengesetzt. Ich habe das Salz dargestellt und analysirt, jedoch gefunden, dass es nicht dem in gleicher Weise dargestellten Bittersalze analog zusammengesetzt sei, sondern auf ein Atom Salmiak nur ein Atom Chlormangan enthalte.

¹⁾ Annalen der Pharmacie, 66. Bd., S. 286.

Zur Darstellung diente eine Lösung von salzsaurem Manganoxydul, erhalten durch Auflösen von kohlen-saurem Manganoxydul in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, welche vermengt mit ungefähr einem gleichen Volum einer concentrirten wässerigen Lösung von Salmiak, etwas eingedampft und zum Krystallisiren hingestellt wurde. Die Zusammensetzung des nach einigen Tagen angeschossenen Salzes ergab sich nach dem Trocknen bei 100° C., wobei es nicht verwittert, der Formel $\text{NH}_4 \text{Cl} + \text{Mn Cl} + 2 \text{HO}$ entsprechend.

Analys e: 1) 1·024 Grm. in Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt gaben 2·200 Grm. Chlorsilber = 53·02 Procent Chlor.

0·990 Grm. in Wasser gelöst, mit Hydrothion-Ammoniak gefällt, in verdünnter Salzsäure gelöst, mit kohlen-saurem Natron versetzt ergaben nach dem Glühen des erhaltenen Niederschlages 0·284 Grm. Manganoxydoxydul = 30·73 Procent Mangan.

2) 1·373 Grm. gaben 2·900 Grm. Chlorsilber = 52·15 Procent Chlor.

0·861 Grm. gaben 0·245 Grm. Manganoxydoxydul = 20·60 Procent Mangan.

	Berechnung.			Gefunden.	
				1.	2.
1 Atom	NH_4	18	13·35		
1 „	Mn	28	20·77	20·73	20·60
2 „	Cl	70·8	52·52	53·02	52·15
2 „	HO	18	13·35		
<hr/> $\text{NH}_4 \text{Cl} + \text{Mn Cl} + 2 \text{HO}$			134·8	99·99	

Das Salz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt unverändert aus der Lösung heraus. Die unter 2) angegebenen Mengen wurden bei einer Analyse des umkrystallisirten Salzes gefunden. Es bildet warzenförmig vereinigte kleine Hexaeder von gelblicher oder blass rosenrother Farbe, nach dem Umkrystallisiren erscheint es fast weiss. Beim Glühen desselben entweicht Wasser und Salmiak und es bleibt schmelzendes einfach Chlormangan. Es ist daher zur Darstellung dieses letzteren auch geeignet. Um es in grösseren Mengen zu erhalten, ist es am zweckmässigsten, nach dem von Faraday angegebenen Verfahren Salmiak mit überschüssigem Braunstein zu glühen, in welchem Falle die übrigen in demselben enthaltenen Metalle nicht in Verbindung mit Chlor treten, und nach dem Ausziehen des Chlor-

mangans mit Wasser die erhaltene Lösung mit Salmiak zu versetzen zur Krystallisation einzudampfen und die erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisiren zu reinigen. Um aus dem Salze Chlormangan zu erhalten, erhitzt man bis das Wasser und ein Theil des Salmiaks ausgetrieben ist, zuletzt bei Abschluss der atmosphärischen Luft. Wird das Glühen des Chlormangans bei Zutritt der atmosphärischen Luft fortgesetzt, so verflüchtigt sich, wie bekannt, ein Theil desselben, ein Theil aber wird zersetzt, indem in feuchter Luft salzsaures Gas, in trockener aber Chlor entweicht, indem Manganoxydoxydul zurückbleibt. Gmelin ¹⁾ bemerkte, dass hierbei kein Chlor frei wird. Diese Angabe scheint sich demnach wohl nur auf den Fall zu beziehen, wenn das Glühen des Chlormangans an feuchter Luft stattfindet. Ich hatte hierbei Gelegenheit, ein interessantes Phänomen zu beobachten. Wurde nämlich das Glühen unter Zutritt der Luft so lange fortgesetzt bis die Entwicklung von Chlor oder salzsaurem Gas gänzlich beendigt war, so blieben endlich im Tiegel schwarze Rinden zurück, welche starken Metallglanz zeigten. Unter dem Mikroskope zeigten sich diese Rinden aus lauter kleinen Krystallen bestehend, von schwarzer Farbe, mit starkem Metallglanze, welche in ihrer Form, gleichkantige vierseitige Pyramiden, zum Theil mit abgestumpften Spitzen, jener des Hausmannites ähnlich sind. Bei grösseren Mengen des Salzes erhielt ich die Krystalle etwas grösser und schon unter der Loupe ihrer Gestalt nach deutlich erkennbar. Bei grösseren Mengen des geglühten Chlormangan-Salmiaks bildete die im Tiegel zurückbleibende Masse hohle Drusenräume, in welchen sich, so wie an den Wandungen des Tiegels, die Krystalle ansetzten. Wahrscheinlich findet also in dem Momente, als das Chlormangan durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft zersetzt wird, eine Art Sublimationsprocess Statt, welcher die Krystallbildung des entstehenden Manganoxydoxyduls ermöglicht. Die vollkommene Zersetzung des Chlormangans durch Glühen bei Zutritt der Luft auf die gedachte Weise, erfordert lange Zeit und lebhaftes Rothglühhitze.

In gleicher Weise erhält man diese dem Hausmannit ähnlichen Krystalle, wenn man eine beliebige Oxydationsstufe, auch gereinigten Braunstein, mit Salmiak gemengt so lange bei Zutritt der Luft glüht,

¹⁾ Gmelin's Handbuch der Chemie 3. Aufl., II. Bd., S. 647.

bis kein Entweichen von Chlor oder salzsaurem Gas mehr stattfindet. Unterbricht man das Glühen früher, so zieht das unzersetzt gebliebene Chlormangan rasch Wasser aus der Luft an, und verunreinigt durch sein Zerfließen die bereits gebildeten Krystalle.

Krystallisirtes Eisenoxyd.

Dieses habe ich in zwei verschiedenen Formen erhalten, und zwar erstlich als Eisenoxydoxydul in Oktaedern, in gleicher Weise, wie Manganoxydoxydul durch Glühen von krystallisirtem einfach Chloreisen-Salmiak, bei Zutritt der atmosphärischen Luft; letzteres erhalten nach dem von Winkler angegebenen Verfahren ¹⁾ durch Vermischen einer heiss bereiteten Lösung von 1 Theil Chloreisen und 4 Theilen Salmiak und im verschlossenen Gefässe krystallisiren lassen. Nach Mitscherlich ²⁾ entsteht dieses Oxyd des Eisens ebenfalls in der Form des Magneteisens durch rasches Verbrennen von Eisen in Sauerstoff oder der Gebläseluft. Die Krystalle waren jedoch bedeutend kleiner als die entsprechenden des Mangans, sie bildeten dünne schwarze Rinden, aus Oktaedern bestehend, die nur unter dem Mikroskope ihrer Form nach erkennbar waren.

Krystallisirtes Eisenoxyd in dünnen Blättchen, welche das Licht mit rother Farbe durchfallen lassen, genau von der Form des natürlich vorkommenden Eisenglimmers, erhält man leicht durch Erhitzen von überschüssigem feingepulvertem Eisenoxyd mit borsaurem Natron. Wird die geschmolzene Masse mit verdünnter heisser Chlorwasserstoffsäure behandelt, so löst sich in dieser der Borax und ein Theil des Eisenoxyds, während die gebildeten Krystallblättchen, welche viel schwieriger löslich sind und fast concentrirte heisse Salzsäure hiezu benöthigen, in der Flüssigkeit suspendirt bleiben, durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt, und durch Waschen gereinigt werden können.

¹⁾ Lommel's Repertorium, 59. Bd., S. 171.

²⁾ Poggendorff's Annalen, 15. Bd., S. 632.